

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

エネルギー分散形軽元素X線検出器

Energy Dispersive Light Element X-ray
Detector

新井重俊・河村隆文

Shigetoshi ARAI, Takafumi KAWAMURA

(Pages52-56)

株式会社 堀場製作所

エネルギー分散形軽元素X線検出器

Energy Dispersive Light Element X-ray Detector

新井 重俊・河村 隆文

Shigetoshi Arai, Takafumi Kawamura

要 旨

近年、電子顕微鏡に組み合わせたエネルギー分散形X線分析装置による元素分析においては、酸素、窒素、炭素等の軽元素分析が広く行われている。本稿では、エネルギー分散形X線分析装置に使用する軽元素用シリコン検出器について述べた。堀場製作所では、ターレット形(検出窓切り換え方式)、および耐大気圧窓形(単一窓方式)の2種類の軽元素検出器を製品化しており、それぞれの機構、特長とともにその応用例について紹介した。

Abstract

Recent years have seen increased use of the electron microscope--used with an energy dispersive light element X-ray detector--to carry out elemental analysis of light elements, e.g., oxygen, hydrogen, and carbon. This report discusses a silicon detector for light elements to be used in an energy dispersive X-ray microanalysis system. Horiba markets two types of light-element detectors, a turret-type with a selectable detector window and an atmospheric-pressure-resistant window that has a single window. The construction and special features of these detectors are introduced here with a discussion of their practical applications.

1. はじめに

シリコン(Si)X線検出器は、エネルギー分散形のX線検出装置に広く使用されている。Si検出素子は、漏れ電流を減少させるため、液体窒素で80K程度の低温まで冷却される。プリアンプ初段の電界効果トランジスタ(FET)もまた雑音が最小になる温度に冷却されている。このため、検出素子とFETは、クライオスタットと呼ばれる、内部を真空中に保った冷却容器の中に取り付けられる。図1に標準形ベリリウム(Be)窓検出器先端の断面図を示す。

液体窒素デューワーより、コールドフィンガーと呼ばれる銅の棒を介して、先端の検出素子と低雑音容器が冷却される。クライオスタットの検出素子前面には、真空を保持できる範囲内で、できる限り薄いX線入射窓が取り付けられる。通常は、厚さ10 μ m程度のBe箔が使用され、この窓を通る1keV以上のエネルギーを持つ特性X線が検出素子に入射することになり、検出可能な元素として

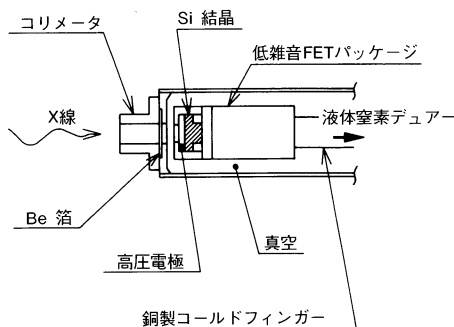


図1 ベリリウム窓Si検出器先端の断面
Beryllium window Si-detector: Cross
section of tip

はナトリウム (Na) 以上となる。近年、電子顕微鏡に組み合わせたエネルギー分散形元素分析装置では酸素、窒素、炭素等の軽元素分析に対する要求が増加しており、それらの特性 X 線の検出は、検出器の Be 窓材を取り去ること、もしくは、より吸収の少ない窓材を使用することにより可能となる。

2. 軽元素検出器の構造と特長

2.1 ターレット形軽元素検出器

Be 窓検出器の検出特性を改善するために、Be 窓とは別に軽元素検出用窓を持つのがターレット形軽元素検出器(検出窓切り換え形)である。この検出器は通常 Be 窓で真空を保持し、取り付けられた電子顕微鏡の試料室の真空度が良くなった状態で、軽元素検出用窓に切り換え、軽元素分析を行うものである。その先端部を図 2 に示す。検出窓の切り換えはモータードライブにより行い、切り換えを行っても試料室の真空度が低下しない構造となっている。

また、電子顕微鏡に取り付けた場合、試料よりの反射電子が軽元素用窓材を通過し(Be 窓の場合は窓材に吸収される)、検出素子に到達した場合、スペクトルのバックグラウンドを増加させる。先端部のエレクトロントラップは、磁場により反射電子の入射を防ぐ目的で装着される。

検出素子	10mm ² Si(Li)
分解能	FWHM ≤ 144eV
PBR(at 1 keV)	10,000
検出窓	Be, Al コートバリレン窓(オープン窓)
検出可能元素	sB~ ₉₂ U
窓切り換え方式	モータードライブ (バッテリーバックアップ)
LN ₂ デューワー	9.5ℓ

表 1 ターレット形軽元素検出器仕様
Turret-type light-element detector : Specifications

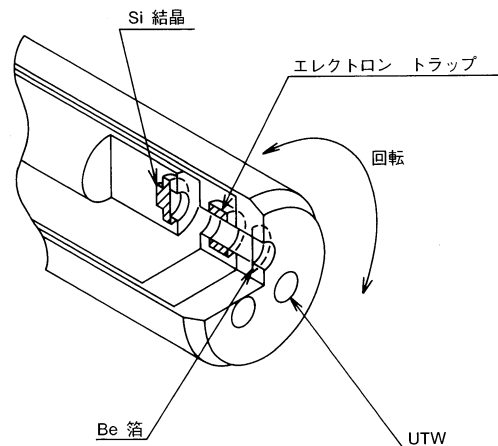


図 2 ターレット形検出器先端の断面
Turret-type detector : Cross section of tip

軽元素検出窓(Ultra Thin Window : UTW)としては、厚さ10nm程度のアリミニウム(Al)を蒸着した有機膜(通常は厚さ20nmのバリレン膜)を使用する。この窓材は、大気圧には耐えることはできないが、試料室中のガス分子が検出器内部へ侵入するのを防ぐ効果のほか、カソードルミネッセンス等により試料から発生する光が検出素子に到達するのを防止する機能を持つ。また軽元素用窓材は交換可能であり、用途に応じた窓材の装着が可能であるほか、窓材を取り去ったオープン窓(窓がない状態)としての使用も可能である。

図 3 に検出器の外観、および表 1 に仕様を示す。検出器の保護対策として、窓の切り換え機構は、電子顕微鏡の真空度の監視を行い、真空度が悪い場合の窓切り換えの禁止、真空度劣化時に軽元素窓より Be 窓への自動切り換えを行う。また、停電時においても、バッテリーバックアップにより、自動的に窓の切り換えを行う。

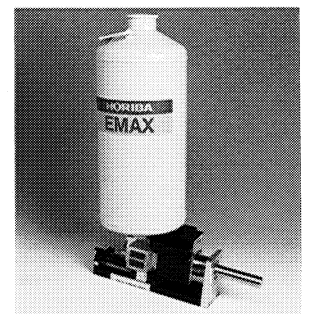


図 3 ターレット形軽元素検出器
Turret-type light-element detector

2.2 耐大気圧X線窓形軽元素検出器

先に述べたターレット形軽元素検出器では、軽元素検出用の窓材が大気圧に耐えないのに対し、大気圧に耐える軽元素用窓材を用いることにより、単一窓での軽元素の検出が可能となる。図4に耐大気圧X線窓形軽元素検出器(単一窓形)の先端部の構造を示すが、Be窓材を軽元素用窓材に変更したのみの単純な構造になっている。しかし、軽元素が検出可能な薄い窓材の場合、試料よりの反射電子も通過してしまうため、通常のコリメーターの代わりにエレクトロントラップが装着される。単一窓の場合、検出器先端のプローブ径が細く、スペースの限られた試料室においても、試料により近づけることが可能となり、検出効率が向上する。また、窓の切り換え機構がないため、真空度監視などの安全機構も不要となる。さらに、本検出器に使用している窓材は、水分などによる腐蝕に対して強い耐久性を持つため、低真空状態での使用に適している。

本検出器は検出素子として高純度Si素子¹⁾を装着しており、Super Xerophyの名称で製品化を行ったものである。その外観を図5に、仕様を表2に示す。

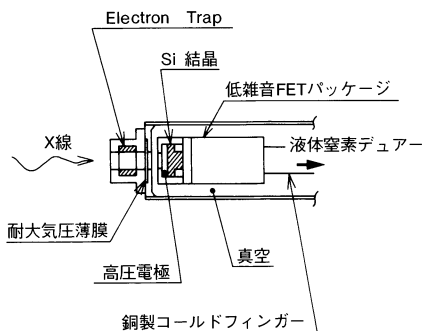


図4 耐大気圧窓検出器先端の断面
Detector with atmospheric-pressure-resistant window : Cross section of tip

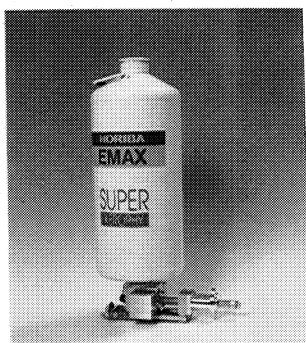


図5 耐大気圧窓形軽元素検出器
Light-element detector with atmospheric-pressure-resistant window

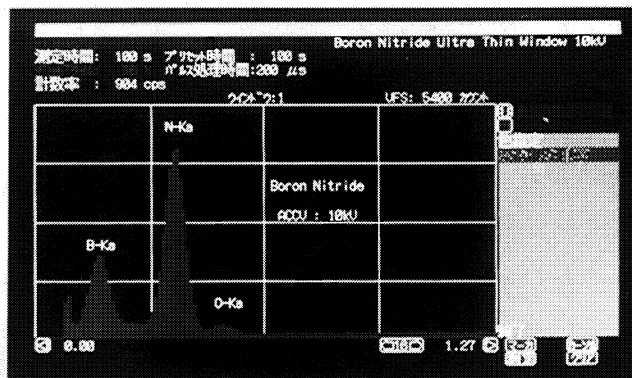


図6 ターレット形検出器によるBNのスペクトル(パリレン窓)
BN spectrum collected with a turret-type detector, using the parylene window

検出素子	10mm ² HP-Si
分解能	FWHM≦144eV
PBR(at 1 keV)	10,000
検出窓	耐大気圧薄膜
検出可能元素	5B~92U
LN ₂ デュワー	9.5l
サーマルサイクル	制限無し

表2 耐大気圧窓形軽元素検出器仕様
Light-element detector with atmospheric-pressure-resistant window : Specifications

3. 軽元素検出器の応用例

3.1 ターレット形軽元素検出器

ターレット形軽元素検出器の長所は、軽元素窓材が大気圧に耐える必要がないことから、軽元素の特性X線に対するより高い検出感度が得られることである。図6にパリレン窓での窒化ホウ素(BN)のスペクトルを示す。B-K α線とN-K α線が良好なS/Nで検出されていることがわかる。

各元素に対する検出限界(Minimum Detectable Limit: MDL)²⁾は(1)式のように表される。

$$MDL = 3 \cdot C \{ N_b (W_p / W_b) [1 + W_p / W_b] \}^{0.5} / P \quad \dots \dots (1)$$

ここで、Cは検出元素の試料中での重量濃度、N_bはバックグラウンドの積算値、W_p、W_bはそれぞれピークおよびバックグラウンドの積算幅である(図7)。Pは、バックグラウンドをさし引いたピークの積算値である。

図8は、ランタンヘキサボライド(LaB₆)中のホウ素、およびBN中のホウ素、窒素のMDLを示す。一般的に軽元素のMDLは、加速電圧が10kV前後の時、低い値を示す。しかし、MDLは特定の元素に対し一定ではなく、試料の構成元素、試料の形状等に大きく影響され、実際には1wt%程度の軽元素スペクトルを検出することはかなり困難である。

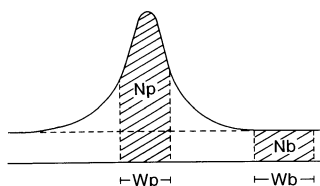
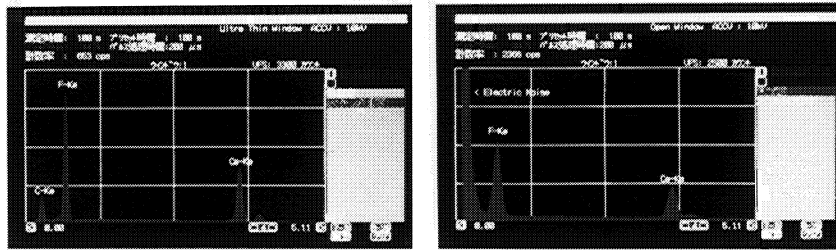


図7 ピークおよびバックグラウンドの積算範囲
Integration ranges for single peak on a background

図9(A), (B)は、それぞれパリレン窓、およびオープン窓でのフッ化カルシウム(CaF₂)のスペクトルである。CaF₂のようにカソードルミネッセンスを生じる試料の場合、オープン窓では検出素子に光が入射することにより、分解能の大きな劣化を生じてしまう。

図10はパリレン窓での硫黄のスペクトルを示す。B-K α線より低いエネルギーを持つS-L線が検出可能であり、パリレン窓は実用上十分な検出特性を持っている。



(A) アルミニウム・コート窓のとき
Al-coated parylene window
(B) オープン窓(膜無し状態)のとき
Open window, i.e., no membrane

図9 ターレット形検出器によるフッ化カルシウムのスペクトル測定例
Calcium-fluoride spectrum collected with turret-type light element detector

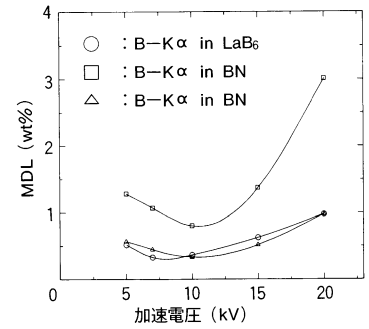


図8 ターレット形軽元素検出器の検出限界の測定例(パリレン窓)
Minimum detectable limit of the turret-type light-element detector (results of actual measurements)

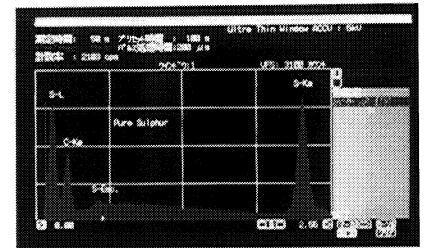


図10 ターレット形検出器による硫黄のスペクトル測定例(Alコートパリレン窓による測定)
Sulfur spectrum collected with a turret-type light element detector

3.2 耐大気圧窓形軽元素検出器

本検出器に使用している超高純度Si素子の特長は、使用時以外は液体窒素が不要なことであるが、その性能においても通常のリチウムドリフト形Si素子を上回るものであった。今回さらに不感層の低減によりピーク対バックグラウンド比(Peak Background Ratio: PBR)を従来の3,000より10,000へと大幅な改善を行った。

図11は、Fe-55よりのMnスペクトルを示す。また、不感層はPBRだけでなく、軽元素の感度、ピーク形状等に大きく影響する重要なパラメーターである。図12、図13はSuper XerophyによるLaB₆、およびアパタイト(3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂:3.7wt%のフッ素を含む)のスペクトルを示す。

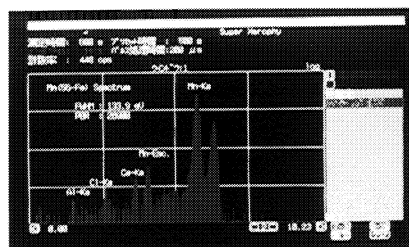


図11 Super XerophyによるMnのX線スペクトル(⁵⁵Feアイソトープを使用)
Mn X-ray spectrum collected with super Xerophy, using ⁵⁵Fe isotope

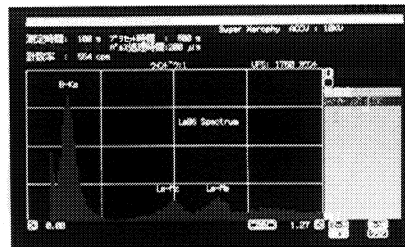


図12 Super XerophyによるLaB₆のスペクトル
LaB₆ X-ray spectrum collected with Super Xerophy

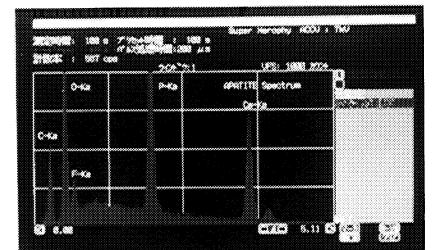


図13 Super Xerophyによるアパタイトのスペクトル
Apatite X-ray spectrum collected with super Xerophy

Super Xerophy の最大の特長は、窓の切り換えが不要のため、真空度の悪い試料室中でも軽元素分析が可能な点である。図14は、低真空走査形電子顕微鏡(日立製作所製 S-2250N)に Super Xerophy を組み合わせ、真空度を200Pa (1.5Torr)に設定し、測定を行った例である。試料は、低真空のため蒸着を行わない状態のゼオライト系吸着剤(モレキュラーシーブ)で、図14(A)は乾燥した状態、図14(B)は水をしみ込ませた状態でのスペクトルであり、水分を含んだ試料の場合、酸素強度の増加が見られる。



(A) 乾燥状態
Dry state

(B) 含水状態
Wet state

図14 Super Xerophy によるフッ石系吸着剤(モレキュラーシーブ)スペクトル
X-ray spectrum from Zeolite adsorbent collected with Super Xerophy (adsorbent material used is molecular sieves)

4. まとめ

エネルギー分散形X線分析装置用検出器としてターレット形、および耐大気圧窓形の二種類の軽元素検出器について紹介した。

ターレット形軽元素検出器は、高感度な検出特性を特長としており、パリレン窓装着時においても十分な感度を有する。そして、軽元素窓が交換可能であることも合わせ、より広範な試料に適用可能である。

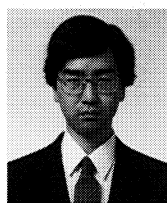
耐大気圧窓形では、試料室の形状、真空度などの広範な使用環境への適応性が高い。また、検出窓の切り換え操作や、使用時以外の液体窒素の補給が不要など、取り扱いの簡便性にも優れている。

参考文献

- 1) 新井重俊, Readout, 2, P49-56(1991).
- 2) D.J. Bloomfield, G. Love, V.D. Scott, X-RAY SPECTROMETRY, Vol.14, No.3, P139 - 148(1985).



新井重俊
Shigetoshi Arai
生産本部科学計測開発部 係長
1952年9月25日生
同志社大学大学院修士課程
工学研究科電気工学修了



河村隆文
Takafumi Kawamura
生産本部科学計測開発部
1963年1月10日生
大阪府立大学大学院修士課程
工学研究応用化学修了

